

10/501117

Rec'd PCTO 12 JUL 2004

特 許 協 力 条 約

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 06 FEB 2004

WIPO PCT

出願人又は代理人 の書類記号 TU02-1028WO1	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO2/12697	国際出願日 (日.月.年) 04.12.2002	優先日 (日.月.年) 30.01.2002
国際特許分類(IPC) Int. C1' C23C14/34, C22C19/00, C22F1/00, H01L21/285		
出願人(氏名又は名称) 株式会社日鉱マテリアルズ		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>3</u> ページからなる。 <input checked="" type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で <u>4</u> ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 17.04.2003	国際予備審査報告を作成した日 20.01.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 瀬良 聡機 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9046

様式PCT/IPEA/409(表紙)(1998年7月)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1-4, 6-17 ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書 第 5 ページ、 29.09.2003 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 2, 4, 6, 8-13, 15 項、 出願時に提出されたもの
 請求の範囲 第 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
 請求の範囲 第 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 請求の範囲 第 1, 3, 5, 7 項、 29.09.2003 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 ページ/図、 出願時に提出されたもの
 図面 第 ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 図面 第 ページ/図、 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 ページ、 出願時に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
 明細書の配列表の部分 第 ページ、 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 14 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	1-13, 15	有
	請求の範囲		無
進歩性(IS)	請求の範囲	1-13, 15	有
	請求の範囲		無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-13, 15	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1: JP 2000-239836 A (株式会社ジャパンエナジー)
2000.09.05
文献2: JP 49-23127 A (キャノン株式会社) 1974.03.01
文献3: JP 2002-75995 A (松下電器産業株式会社)
2002.03.15

請求の範囲1-13, 15について

銅合金スパッタリングターゲットにおいて、(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以下であり、スパッタ面内における $I(111)/I(200)$ のばらつきが±30%以内である点は、国際調査報告に引用されたいずれの文献にも記載されておらず、当業者にとって自明なものでもない。

発明の実施の形態

本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、 Sn 0.4～5 wt %、好ましくは Sn 0.5～1 wt %、 Al 0.2～5 wt %、好ましくは Al 0.5～1 wt %、 Ti 0.3～5 wt %、好ましくは Ti を 0.5～1 wt % を、それぞれ又はこれらから選択した少なくとも 1 成分以上を合計で 0.2～5 wt % 含有させる。

Sn 0.4～5 wt % を単独に添加した場合は、ターゲット材の比抵抗は $2.3 \mu\Omega\text{cm}$ 以上であり、 Al 0.2～5 wt % を単独添加した場合は、ターゲット材の比抵抗は $2.2 \mu\Omega\text{cm}$ 以上であり、 Ti 0.3～5 wt % を単独添加した場合は、ターゲット材の比抵抗は $9 \mu\Omega\text{cm}$ 以上となる。また、これらを混合添加した場合は、ターゲット材の比抵抗は $2.2 \mu\Omega\text{cm}$ 以上である。これらは、銅電気メッキの際のシード層形成に適宜選択して使用することができる。

本発明の銅合金スパッタリングターゲットの組織中には、実質的に析出物は存在しないが、上記合金添加量が 5 wt % を超えると、ターゲットの製造過程で析出物が発生するようになる。

ターゲット組織中に析出物が存在すると、マトリックス相と析出相との間でスパッタレートが異なるために、パーティクル発生原因となり、これが半導体素子の配線断線などの問題を引き起こす。

特に、このような析出物は、ターゲットの表面近傍ではなく表面からはなれたターゲットの中心部（中央部）に形成されてしまうことが分かった。

したがって、析出物による問題はスパッタリング初期ではなく、ある程度スパッタリングによりターゲットのエロージョンが進行した段階から発生する。すなわち、スパッタリングの途中から、スパッタ膜中への微少なパーティクル混入や、膜組成のミクロ的な不均一が引き起こされる。

もとより、このようなシード膜の不均質部分が通電時に不均質な電場を発生してしまうので銅メッキ膜組織が不均一に微細なものとなってしまうため、エレクトロマイグレーション耐性が低下してしまうので、好ましくないが、初期には発生しないので見逃され易いが、大きな問題である。

請 求 の 範 囲

1. (補正後) 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、Snを0.4～5wt%含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が $2.3\mu\Omega\text{cm}$ 以上であり、さらに(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以下であり、それぞれスパッタ面内における $I(111)/I(200)$ のばらつきが $\pm 30\%$ 以内であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
2. Snを0.5～1wt%含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載の銅合金スパッタリングターゲット。
3. (補正後) 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、Alを0.2～5wt%含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が $2.2\mu\Omega\text{cm}$ 以上であり、さらに(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以上であり、それぞれスパッタ面内における $I(111)/I(200)$ のばらつきが $\pm 30\%$ 以内であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
4. Alを0.5～1wt%含有することを特徴とする請求の範囲第3項記載の銅合金スパッタリングターゲット。
5. (補正後) 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、Tiを0.3～5wt%含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が $9\mu\Omega\text{cm}$ 以上であり、さらに(111)面のX線回折ピーク強度 $I(111)$ と(200)面のX線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において2.2以下であり、それぞれスパッタ面内における $I(111)/I(200)$ のばらつきが $\pm 30\%$ 以内であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。

6. Ti を 0.5 ~ 1 wt % 含有することを特徴とする請求の範囲第 5 項記載の銅合金スパッタリングターゲット。

7. (補正後) 半導体素子の配線材、特にシード層形成に最適な銅合金ターゲットであって、Sn, Al, Ti から選んだ少なくとも 1 成分以上を合計で 0.2 ~ 5 wt % 含有し、ターゲット組織中に実質的に析出物が存在することがなく、ターゲット材の比抵抗が熱平衡状態にある同じ組成の銅合金の比抵抗より大きく、さらに Al を含有する合金の場合、(111) 面の X 線回折ピーク強度 $I(111)$ と (200) 面の X 線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において 2.2 以上、Sn 及び又は Ti を含有する合金の場合、(111) 面の X 線回折ピーク強度 $I(111)$ と (200) 面の X 線回折ピーク強度 $I(200)$ との比 $I(111)/I(200)$ がスパッタ面内において 2.2 以下であり、それぞれスパッタ面内における $I(111)/I(200)$ のばらつきが $\pm 30\%$ 以内であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。

8. Sn, Al, Ti から選んだ少なくとも 1 成分以上を合計で 0.5 ~ 1 wt % 含有することを特徴とする請求の範囲第 7 項記載の銅合金スパッタリングターゲット。

9. 合金元素による比抵抗増加率が熱平衡のそれよりも1.2倍以上の比抵抗であることを特徴とする請求の範囲第7項又は第8項記載の銅合金スパッタリングターゲット。

10. Na、Kがそれぞれ0.5 ppm以下、Fe、Ni、Cr、Caがそれぞれ2 ppm以下、U、Thがそれぞれ1 ppb以下、酸素5 ppm以下、水素2 ppm以下、合金添加元素を除く不可避不純物が50 ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

11. Na、Kがそれぞれ0.1 ppm以下、Fe、Ni、Cr、Caがそれぞれ1 ppm以下、U、Thがそれぞれ1 ppb以下、酸素5 ppm以下、水素2 ppm以下、合金添加元素を除く不可避不純物が10 ppm以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第9項のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

12. ターゲット材の結晶粒径が50 μm 以下で、場所による平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内であることを特徴とする請求の範囲第1項～第11項のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

13. ターゲット材の合金元素のばらつきが0.2%以内であることを特徴とする請求の範囲第1項～第12項のそれぞれに記載の銅合金スパッタリングターゲット。

14. (削除)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

PCT Applicant
PCT/JP2002/1



Applicant's or agent's file reference TU02-1028WO1	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP2002/012697	International filing date (day/month/year) 04 December 2002 (04.12.2002)	Priority date (day/month/year) 30 January 2002 (30.01.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C23C 14/34, C22C 19/00, C22F 1/00, H01L 21/285		
Applicant NIKKO MATERIALS COMPANY, LIMITED		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 3 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 4 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 17 April 2003 (17.04.2003)	Date of completion of this report 20 January 2004 (20.01.2004)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP2002/012697

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:
 pages 1-4, 6-17, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages 5, filed with the letter of 29 September 2003 (29.09.2003)
- ☒ the claims:
 pages 2, 4, 6, 8-13, 15, as originally filed
 pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
 pages _____, filed with the demand
 pages 1, 3, 5, 7, filed with the letter of 29 September 2003 (29.09.2003)
- ☐ the drawings:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
 pages _____, as originally filed
 pages _____, filed with the demand
 pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☒ the claims, Nos. 14
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 02/12697

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-13, 15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-13, 15	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-13, 15	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: JP 2000-239836 A (Japan Energy Corp.), 5 September 2000

Document 2: JP 49-23127 A (Canon Inc.), 1 March 1974

Document 3: JP 2002-75995 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 15 March 2002

Claims 1-13 and 15

None of the documents cited in the international search report discloses copper alloy sputtering targets wherein the ratio $I(111)/I(200)$ of the X-ray diffraction peak intensity $I(111)$ for the (111) plane and the X-ray diffraction peak intensity $I(200)$ for the (200) plane is 2.2 or less within the sputtering plane and the variation of $I(111)/I(200)$ within the sputtering plane is within $\pm 30\%$, and these features are not obvious to a person skilled in the art.